

Perfectionnements aux procédés de préparation de l'acide ascorbique

Patent number: FR1050832
Publication date: 1954-01-11
Inventor: COMAR MICHEL
Applicant:
Classification:
- international:
- european: C07D307/62
Application number: FRD1050832 19520214
Priority number(s): FRT1050832 19520214

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR1050832

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.050.832

**Perfectionnements aux procédés de préparation de l'acide ascorbique.**

M. MICHEL COMAR résidant au Maroc.

Demandé le 14 février 1952, à 13^h 20^m, à Paris.

Délivré le 9 septembre 1953. — Publié le 11 janvier 1954.

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

La présente invention concerne un procédé de préparation de l'acide ascorbique, procédé grâce auquel il est possible d'obtenir l'acide ascorbique à l'état de pureté voulue et d'isoler également à l'état de pureté désirée les corps qui l'accompagnent dans les matières premières utilisées.

On utilise selon l'invention pour l'isolement et la purification de l'acide ascorbique le phénomène d'immiscibilité artificielle tel qu'il a été décrit d'une manière plus générale dans la demande de brevet déposée en France le 23 février 1951 par le demandeur, sous le n° 605 327, et concernant « Perfectionnements aux procédés d'extraction sélective ».

Selon l'invention, on réalise un équilibre d'immiscibilité artificielle dans lequel on introduit une matière première ou un extrait approprié contenant de l'acide ascorbique. Cette immiscibilité artificielle initiale sera choisie de telle sorte que la répartition dans chacune des phases soit différente pour l'acide ascorbique et les substances qui l'accompagnent. Elle est suivie éventuellement par d'autres immiscibilités artificielles qui seront choisies suivant cette règle générale : on retiendra de chaque opération la fraction qui sera la plus adéquate à être purifiée dans l'opération suivante.

On parviendra ainsi à séparer, d'une part l'acide ascorbique plus ou moins débarrassé d'impuretés et d'autre part les impuretés ; ces dernières seront obtenues par groupes choisis à volonté et à leur tour, s'il convient, isolées les unes des autres.

Un temps préliminaire pourra comporter des traitements physiques tels que broyage, pressage ou autres, conjointement à l'action de ces liquides quelconques et de traitements chimiques tels que l'action de réactifs acides, ou de substances susceptibles de protéger contre l'oxydation, ou d'éviter autant que possible l'altération de l'acide ascorbique.

On met ensuite la matière ainsi soumise à ce traitement préliminaire en contact avec un équilibre d'immiscibilité artificielle. Dans ce but, il est avantageux d'introduire cette matière dans une des phases d'un tel équilibre réalisé préalablement. On pourra d'ailleurs être amené à réaliser la constitution de cette phase en tenant compte de l'influence des éléments de la matière première sur la réalisation de l'équilibre. Puis on met cette phase en contact avec la phase complémentaire, par exemple grâce à un dispositif de contre-courant ; quand le volume des phases en contact pendant le même laps de temps est inversement proportionnel au coefficient de partage de l'acide ascorbique dans les deux phases, on fait passer tout ou presque tout l'acide ascorbique d'une phase dans l'autre. Puis on élimine les constituants de la phase séparée de l'équilibre d'immiscibilité artificielle qui a permis cette première purification ; on obtient alors une nouvelle matière première enrichie en acide ascorbique que l'on peut soumettre à d'autres immiscibilités artificielles différentes et l'on peut reproduire cette succession de mises en contact aussi longtemps qu'il est nécessaire pour réaliser les isolements et séparations souhaités.

On utilisera par exemple comme premier équilibre d'immiscibilité artificielle celui qui résulte de la mise en présence d'eau, d'acétone et de chlorure de calcium ; les compositions approximatives suivantes des deux phases, sont à 18 °C, les suivantes, (on devra utiliser d'autres proportions si l'on désire opérer à d'autres températures) :

Phase supérieure	Eau, 4,8;	Acétone 96,3 (en volume);
		Chlorure de calcium, 0,08.
Phase inférieure	Eau, 59,3;	Acétone, 30,0 (en volume);
		Chlorure de calcium, 31,5.

Dans ces conditions, on introduit la matière

préliminaire dans un mélange correspondant à la phase inférieure de cet équilibre. On met ensuite cette phase en contact avec la phase supérieure par exemple par contre-courant et suivant les règles générales signalées précédemment.

Le chlorure de calcium peut être remplacé par un sel ayant des propriétés voisines tels que le chlorure de magnésium et dans des proportions d'eau, et d'acétone adéquates. L'acétone elle-même peut être remplacée par des hydro-solvants de propriétés voisines tels que les alcools propyliques, l'acide propionique.

Ce premier temps d'immiscibilité artificielle peut n'être pas indispensable pour certaines matières premières ou dans le cas de certaines purifications préliminaires. De même, les temps suivants d'immiscibilité artificielle peuvent être remplacés par des opérations chimiques ou physico-chimiques connues lorsque, par exemple la purification obtenue après la première immiscibilité artificielle atteint le stade désiré ou un stade compatible avec de nouvelles purifications simples.

Dans le cas où il convient de faire suivre la première immiscibilité artificielle par d'autres visant à la séparation de l'acide ascorbique d'avec d'autres substances dont on n'a pu jusqu'ici le séparer, on utilisera, par exemple, un second équilibre d'immiscibilité artificielle réalisé avec l'eau, l'acétone et le sulfate d'ammoniaque à la température désirée.

En pratique, on concentrera la phase supérieure de l'opération provenant de l'immiscibilité artificielle décrite précédemment jusqu'à ce qu'elle ne présente plus qu'un titre acétonique en mesure de constituer avec la quantité de sulfate d'ammoniaque adéquate une phase capable d'être opposée avec sa phase complémentaire (en négligeant le précipité de sulfate de chaux formé ou en le séparant éventuellement par des méthodes simples; l'utilisation citée plus haut de chlorure de magnésium au lieu de chlorure de calcium évite cet inconvénient).

On se base, pour réaliser le degré de concentration voulu de la solution acétonique précédente et l'opposer à sa phase complémentaire, sur les proportions de constituants représentées dans le tableau ci-après, qui permettent de réaliser un équilibre stable — ici pour la température de 20 °C — entre l'acétone, l'eau et le sulfate d'ammoniaque.

Phase supérieure Eau,	35,9;	Acétone, 67,5 (en volume);
	Sulfate d'ammoniaque, 0,61.	
Phase inférieure Eau,	76,7;	Acétone, 5,6 (en volume);
	Sulfate d'ammoniaque, 38,6.	

Une fois atteint l'enrichissement désiré en

acide ascorbique de la phase complémentaire dont il vient d'être question, on peut à nouveau réaliser d'autres opérations en suivant un processus analogue au précédent, mais déjà l'acide ascorbique est pratiquement parvenu après la seconde immiscibilité artificielle à un stade d'isolement suffisant pour que l'on puisse amener le milieu où il se trouve à un état tel que l'on puisse le séparer par cristallisation.

Dans ce but, il est nécessaire de débarrasser le milieu, du sulfate d'ammoniaque, ce qui est possible, soit par des moyens ordinaires, soit par une nouvelle opération d'immiscibilité artificielle. Dans ce cas, on épouse la phase (dont il vient d'être question) par une phase opposée neuve immiscible qui est constitutionnellement très pauvre, en sulfate d'ammoniaque, puis on isole cette phase et on en réduit le volume par concentration. Puis des traitements par des réactifs n'appartenant pas au processus d'immiscibilité artificielle en isoleront les derniers éléments faisant obstacle à la cristallisation de l'acide ascorbique dans les conditions requises habituellement.

D'autre part, on peut retirer des phases laissées de côté et appauvries en acide ascorbique d'autres substances, en particulier des corps phénoliques très colorés que l'on peut ensuite purifier par des procédés ordinaires.

Au lieu de n'utiliser qu'un seul hydro-solvant dans les immiscibilités artificielles successives, on peut en utiliser un différent dans chacune et dans ce cas, il y a lieu d'éliminer le solvant d'une immiscibilité artificielle avant d'introduire le solvant d'immiscibilité artificielle suivante. Encore que cette opération ne soit pas indispensable à la purification, et ne doive être étudiée qu'en fonction de considérations économiques.

C'est ainsi que pour certaines matières végétales l'utilisation du système eau-alcool-éthylique-sulfate d'ammoniaque est préférable à celui eau-acétone-sulfate d'ammoniaque. Les constituants des deux phases sont alors approximativement les suivantes, à 20 °C.

Alcool, 63,5 (en volume);
Phase supérieure Eau, 38,8;
Sulfate d'ammoniaque, 1,73.
Alcool, 8 (en volume);
Phase inférieure Eau, 71;
Sulfate d'ammoniaque, 43,5.

et en opérant par la même méthode d'aller et retour qui vient d'être décrite.

Mais comme ici le sulfate d'ammoniaque est un élément constitutionnellement important de la phase supérieure, on le retrouvera abondamment au moment des dernières purifications précédant la cristallisation; on l'éliminera par insolubilisation dans l'acétone ou en le faisant entrer en

réaction ou en association chimique le rendant peu soluble ou insoluble; l'acide ascorbique reste en solution; on le fera cristalliser par concentration.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé d'isolement de l'acide ascorbique, procédé caractérisé par les points suivants considérés isolément ou en combinaison :

1° On soumet la matière première à un traitement préliminaire physique, physico-chimique, et, ou chimique, puis on l'introduit dans une phase d'un équilibre d'immiscibilité artificielle; on met cette phase au contact intime de la phase complémentaire; on sépare cette phase complémentaire que l'on amène par concentration et par adjonction de nouveaux éléments constitutionnels à former un autre type de phase que l'on oppose à la phase complémentaire correspondante, l'ensemble réalisant une seconde opération d'immiscibilité artificielle que l'on met à nouveau en contact intime et l'on répète cette série de mises en contact d'immiscibilité artificielle jusqu'à ce qu'on ait isolé dans chacune des phases subsis-

tantes, les différentes substances et en particulier l'acide ascorbique, à l'état de pureté souhaitée;

2° On réalise le contact intime de chaque couple de phases par agitation et le passage de l'acide ascorbique d'une phase à l'autre par contre courant;

3° Les équilibres successifs d'immiscibilité artificielle sont constitués par de l'eau, des hydro-solvants, tels que l'acétone, l'alcool éthylique et des sels, tels que le chlorure de calcium le sulfate d'ammoniaque;

4° Un même équilibre d'immiscibilité artificielle sert à deux opérations successives; la phase supérieure intervenant dans une opération, comme phase à extraire et dans une autre opération comme phase épuisante;

5° L'invention concerne aussi les produits industriels nouveaux constitués par l'acide ascorbique et les différentes substances qui l'accompagnent dans la matière première utilisée, séparés et purifiés par le procédé ci-dessus.

MICHEL COMAR.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.